

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-090236**

(43)Date of publication of application : **04.04.1995**

(51)Int.Cl. **C09J 9/02**

H01B 5/16

H05K 1/09

H05K 3/46

(21)Application number : **05-238420** (71)Applicant : **SOKEN KAGAKU KK**

(22)Date of filing : **24.09.1993** (72)Inventor : **TONEGAWA KAZUO**

(54) ADHESIVE HAVING ANISOTROPIC CONDUCTIVITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an adhesive having anisotropic conductivity and excellent adhesive strength, containing electrically conductive particles dispersed in a specific insulating adhesive component, keeping electrical conductivity between wiring patterns of different substrates and exhibiting insulating property between adjacent wiring patterns on the same substrate.

CONSTITUTION: This adhesive having anisotropic conductivity is composed of electrically conductive particles such as metallic particles dispersed in an insulating adhesive component containing a copolymer holding polymerizable functional groups on molecular terminals, having a number-average molecular weight of 1,000-50,000 and containing a recurring unit derived from a monomer such as acrylic monomer. Two or more substrates having electrical connection parts on the surface are placed in such a manner as to face the electrical connection parts opposite to each other interposing the adhesive between the substrates and the laminate is pressed under heating to produce electrical continuity between the electrical connection parts of the substrates in the direction of the applied pressure.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-90236

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 9/02	J A R			
H 0 1 B 5/16				
H 0 5 K 1/09	A 6921-4E			
3/46	N 6921-4E			

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全11頁)

(21)出願番号 特願平5-238420

(22)出願日 平成5年(1993)9月24日

(71)出願人	000202350 綜研化学株式会社 東京都豊島区高田3丁目29番5号
(72)発明者	利根川 一男 埼玉県狭山市柏原2903
(74)代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 異方導電性接着剤

(57)【要約】

【構成】 絶縁性接着成分中に導電性粒子が分散している本発明の異方導電性粒子は、絶縁性接着成分が、特定の分子量を有し、分子末端に官能基を有すると共にこの官能基に結合したセグメントを有する所謂マクロモノマーから誘導された繰り返し単位を有している。

【効果】 本発明によれば、異なる基板上に形成された配線パターン間では良好な導通性を有すると共に、同一基板上に形成された隣接する配線パターン間では高い絶縁性を示す。しかもこのような導通性および絶縁性は環境の変化によっても変動しにくい。またマクロモノマーを使用しない場合より、2倍近い接着強度を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面上に電気的接続部が設けられた少なくとも2枚の基板を、導電性粒子が絶縁性接着成分中に分散されている接着剤を介して該電気的接続部が対面するように配置して熱圧着することにより、各基板の電気的接続部を加圧方向に電気的に導通させる異方導電性接着剤であって、

該絶縁性接着成分が、分子末端に重合可能な官能基を有する数平均分子量1000～50000のモノマーから誘導される繰り返し単位を有する共重合体を含有することを特徴とする異方導電性接着剤。

【請求項2】 前記絶縁性接着成分を形成する分子末端に重合可能な官能基を有する数平均分子量1000～50000のモノマーが、末端基と該末端基に結合したセグメントからなり、該末端基がメタクリロイル基、ジヒドロキシル基およびジカルボキシル基よりなる群から選ばれる基であり、セグメントが、スチレン、スチレン/アクリロニトリル、メチルメタクリレート、ブチルアクリレートおよびシリコーンよりなる群から選ばれることを特徴とする請求項第1項記載の異方導電性接着剤。

【請求項3】 前記絶縁性接着成分が、アクリル系モノマー、スチレン化合物、不飽和カルボン酸化合物、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、メラミン化合物、シリコーン化合物、ジアミン化合物およびジカルボン酸とジオールとの化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種類の反応性化合物から誘導される繰り返し単位を有する共重合体であることを特徴とする請求項第1項または請求項第2項記載の異方導電性接着剤。

【請求項4】 前記絶縁性接着成分中に、分子末端に重合可能な官能基を有する数平均分子量1000～5000のモノマーが1～20重量%の量で共重合していることを特徴とする請求項第1項乃至第3項のいずれかの項記載の異方導電性接着剤。

【請求項5】 導電性粒子が、金属粒子、絶縁性芯材を金属で被覆した金属被覆粒子、金属表面に絶縁層が形成された被覆粒子、炭素粒子および導電性セラミック粒子よりなる群から選ばれる少なくとも一種類の粒子であることを特徴とする請求項第1項記載の異方導電性接着剤。

【請求項6】 異方導電性接着剤がシート状に賦形されてなることを特徴とする請求項第1項記載の異方導電性接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、表面に配線パターン（電気的接続部）が設けられた少なくとも2枚の基板を、それぞれの配線パターンが対面するように配置し接着剤を介して熱圧着することにより、この2枚の基板の配線パターンを加圧方向にのみ電気的に導通させるための接着剤に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 表面上に配線パターンが形成された配線基板を、その配線基板が対面した状態で接着することにより、対面する配線パターン間では電気的導通性を確保すると共に、同一基板の配線場ターン間では絶縁状態を維持するための接着剤として異方導電性接着剤が知られている。この異方導電性接着剤は、絶縁性接着成分中に導電性粒子を分散させた接着剤である（特開昭62-206772号、同62-40183号および同62-40184号等の公報参照）。この異方導電性接着剤は、加圧して2枚の基板を接着する機能からすれば、感圧接着剤の一種であるとしてもできるが、接着剤全体が絶縁性を有しており、かつ加熱加圧接着することにより加圧方向にのみ電気的導通性を有するように各成分が配合されているという点で、一般的な感圧接着剤とは異なる特性が要求される。一般的な感圧接着剤として、例えば特開平5-17736号公報にはポリスチレン系マクロマー、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリオール、ポリイソシアネートおよび粘着性賦与樹脂からなる反応性ホットメルト型接着剤の発明が開示されており、こうした感圧接着剤では接着強度が最も重要な特性になるが、異方導電性接着剤は、感圧接着剤に要求されるように接着強度が高いことは勿論、それに加えて接着により所望の位置で一定の方向にのみ通電性を有し、他の方向には絶縁性を有するという極めて特殊な特性が要求される。

【0003】 上記のような異方導電性接着剤における異方導電性は、2枚の配線基板間に異方導電性接着剤を挟んで加熱加圧すると、配線パターンが形成された部分の絶縁性接着剤は横方向に移動して同一基板上の配線パターン間での絶縁性を維持すると共に両基板を接着し、しかもそれぞれの基板に配置された配線パターンは、導電性粒子によって加圧方向にのみ電気的に導通するので、異なる基板を電気的に接続することで発現する。

【0004】 このような異方導電性接着剤を形成する絶縁性接着剤は、2枚の基板を接着すると共に、導電性粒子の分散剤としても機能し、アクリル系、ウレタン系、スチレン-ブタジエン-スチレン系、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン系などの種々の接着性樹脂が使用されている。例えば、特開平4-355004号公報には、分子内に少なくとも1個の無水有機酸基を含む熱可塑性樹脂と、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含む樹脂からなる絶縁性接着剤樹脂中に、特定量の水吸着性樹脂および導電性粒子を含有する熱硬化型異方導電性接着膜の発明が開示されている。

【0005】 このような異方導電性接着剤に使用される接着剤成分は、絶縁性であると共に基板を相互に接着し、しかもその接着強度が経時的に低下しないような特性を有していることが必要であり、上記公報に記載されているような熱硬化型の接着剤が使用されることが多い。

【0006】このような異方導電性接着剤における接着剤成分は、接着剤として機能すると共に、導電性粒子の分散剤としても機能する。こうした用途では導電性粒子として金属微粒子が使用されることが多い。この金属微粒子は粒子径が非常に小さいため会合しやすく、また接着剤と金属微粒子とは比重が著しく異なるため、このような金属微粒子を接着剤中に単分散させ、しかも良好な分散状態を長期間維持することは非常に難しい。

【0007】従来、こうした導電性粒子の分散状態を改善するために、導電性粒子自体が改良されていた。例えば金属微粒子の代わりに、樹脂芯材上に金属層を形成して導電性粒子の比重を分散剤である絶縁性接着剤の比重と近似させてその分散安定性を改善されていた。

【0008】しかしながら、こうした導電性粒子の改良だけでは導電性粒子の分散性の改善には一定の限度があり、分散媒である絶縁性接着剤よりも導電性粒子を分散しやすいうように改善する必要がある。

【0009】

【発明の目的】本発明は、導電性粒子が良好に分散して接着された配線パターン間における接続の信頼性が高く、環境変化等によってもこの信頼性を維持することができると共に、接着強度の高い異方導電性接着剤を提供することを目的としている。

【0010】

【発明の概要】本発明の異方導電性接着剤は、表面に電気的接続部が設けられた少なくとも2枚の基板を、導電性粒子が絶縁性接着成分中に分散されている接着剤を介して該電気的接続部が対面するように配置して熱圧着することにより、各基板の電気的接続部を加圧方向に電気的に導通させる異方導電性接着剤であって、該絶縁性接着成分が、分子末端に重合可能な官能基を有する数平均分子量1000～50000のモノマーから誘導される繰り返し単位を有する共重合体を含有することを特徴としている。

【0011】本発明の異方導電性接着剤を形成する絶縁性接着成分は、所謂マクロモノマーから誘導される繰り返し単位を有している。このようなマクロモノマーから誘導される繰り返し単位を有する接着剤成分は、種々の導電性粒子の分散性が良好になる。こうして導電性粒子が均一に分散した本発明の異方導電性接着剤を用いることにより、所望の配線パターン間の電気的導通性が非常に良好になり、しかも使用環境の変化等によってこの優れた電気的導通性が損なわれることがない。また上記のようなマクロモノマーから誘導された繰り返し単位を有する絶縁性接着成分を用いることにより、高い接着強度が得られる。

【0012】

【発明の具体的な説明】次に本発明の異方導電性接着剤について具体的に説明する。本発明の異方導電性接着剤は、導電性粒子とこの導電性粒子が分散されている絶縁

性接着成分とからなる。

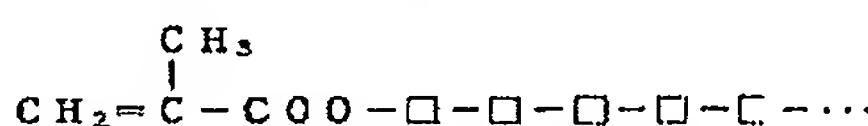
【0013】ここで絶縁性接着成分は、所謂マクロモノマーとこのマクロモノマーと結合可能な単量体との共重合体を含有している。マクロモノマーは、分子末端に重合可能な官能基を有する数平均分子量1000～50000、好ましくは2000～30000、さらに好ましくは3000～15000のモノマーである。このマクロモノマーは、他のモノマーと反応して主鎖を形成するための重合可能な官能基を分子末端に有している。この分子末端には、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、ジヒドロキシル基およびジカルボキシル基を挙げることができる。さらに、この官能基にはセグメントが結合しており、このセグメントを形成する主成分の例としては、ステレン、ステレン/アクリロニトリル、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよびシリコーンを挙げることができる。

【0014】これらのセグメントを「□」で表すと、メタクリロイル基、ジヒドロキシル基およびジカルボキシル基を有するマクロモノマーはそれぞれ以下のように表すことができる。

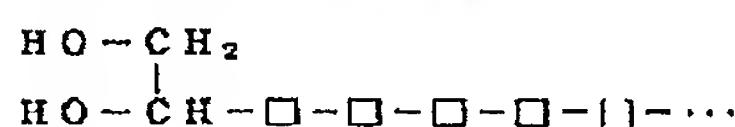
【0015】

【化1】

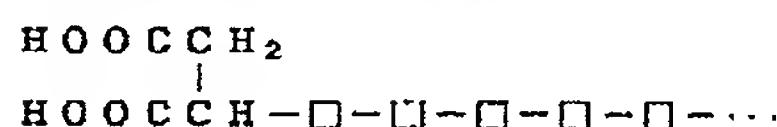
メタクリロイル基を有するマクロモノマー



ジヒドロキシル基を有するマクロモノマー



ジカルボキシル基を有するマクロモノマー



【0016】このようなマクロモノマーは、ラジカル重合法、アニオン重合法およびカチオン重合法等により合成することができる。例えばラジカル重合法では、連鎖移動剤としてチオグリコール酸を使用してメチルメタクリレートを反応させることにより片末端にカルボン酸基を有するポリマーを得、次いでこれとグリシジルメタクリレートとを反応させることにより片末端メタクリロイル基を有し主要セグメントがメチルメタクリレートから誘導された繰り返し単位であるマクロモノマーが得られる。また連鎖移動剤とチオリンゴ酸またはチオグリセリンを使用すれば片末端にカルボキシル基またはヒドロキ

シル基を2個有するマクロモノマーが得られる。

【0017】またアニオン重合法では、例えば、 $BuLi$ の存在下にスチレンをアニオン重合させ、この反応物にグリシジルエーテルを反応させた後、 $CH_2=CHCOCl$ を結合させることにより片末端にメタクリロイル基を有し主要セグメントがスチレンから誘導された繰り返し単位であるマクロモノマーが得られる。

【0018】さらに同様にカチオン重合法では、例えばテトラヒドロフランの開環重合によるマクロモノマーが得られる。上記のマクロモノマーと共に絶縁性接着成分を形成する他のモノマーの例としては、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン系モノマー、不飽和カルボン酸モノマー、ビニル系モノマー、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、ジカルボン酸とジオールとの反応物、メラミン類、各種シリコーン化合物、および、ジアミン類を挙げることができる。

【0019】即ち、マクロモノマーが片末端にメタクリロイル基を有する場合には、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン系モノマー、不飽和カルボン酸モノマー、ビニル系モノマー、シリコーン化合物等と反応させて絶縁性接着成分を形成することができる。

【0020】また、マクロモノマーが末端にジヒドロキシル基を有する場合には、例えば、不飽和カルボン酸モノマー、(メタ)アクリル酸エステル、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、ジカルボン酸とジオールとの反応物、シリコーン化合物等と反応させて絶縁性接着成分を形成することができる。

【0021】さらに、マクロモノマーが片末端にジカルボキシル基を有する場合には、例えば、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、ポリカルボン酸とポリオールとの反応物、メラミン類、シリコーン化合物、ジアミン類、シリコーン化合物等と反応させることにより絶縁性接着成分を形成することができる。

【0022】ここで(メタ)アクリル酸エステルの例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびグリシジル(メタ)アクリレートを挙げることができる。

【0023】また、スチレン系モノマーの例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、ト

リエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレンおよびオクチルスチレン等のアルキルスチレン；フロロスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレンおよびヨードスチレンなどのハロゲン化スチレン；さらに、ニトロスチレン、アセチルスチレンおよびメトキシスチレンを挙げることができる。

【0024】不飽和カルボン酸モノマーの例としては、アクリル酸、(メタ)アクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、 α -メチルクロトン酸、 α -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸およびウンゲリカ酸などの付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸およびジヒドロムコン酸などの付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸を挙げることができる。

【0025】ビニル系モノマーの例としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、ジビニルベンゼン、酢酸ビニルおよびアクリロニトリル；ブタジエン、イソブレンおよびクロロブレン等の共役ジエンモノマー；塩化ビニルおよび臭化ビニル等のハロゲン化ビニル；塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデンを挙げることができる。

【0026】エポキシ化合物の例としては、ビスフェノールA、エピクロヒドリン型のエポキシ樹脂前駆体、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミン、 N,N,N',N' -テトラグリシジル- α -キシレンジアミンおよび1,3-ビス(N,N' -ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンを挙げることができる。

【0027】イソシアネート化合物の例としては、トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートアダクト、メチロールプロパンのキシリレンジイソシアネートアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルメタン)トリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびこれらのケトオキシムブロック物またはフェノールブロック物を挙げることができる。

【0028】また、ポリカルボン酸とポリオールとの反応物の例としては、テレフタル酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、これらの酸無水物、低級アルキルエステルとリノレン酸との二量体およびその他の2官能の有機单量体；

ならびに、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,5-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸およびこれらの無水物等の3官能の有機酸のようなポリカルボン酸と、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブチジオール等のジオール類；1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、エーテル化ビスフェノール等；ベンタエリスリトール、ハイドロキノン、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ジベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、ショ糖、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ベンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の3官能以上のポリオールとの反応物を挙げることができる。

【0029】メラミン化合物の例としては、ブチルエーテル化スチロールメラミン、トリメチロールメラミンを挙げることができる。シリコーン化合物は官能基を有する有機ケイ素单量体であり、一分子中に官能基として、ビニル基、アリル基、アクリルオキシ基のような不饱和基またはアミノ基、グリシル基、環状グリシル基等を有し、さらにそのほかに水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基等を有するシリコーン化合物であり、さらにこの分子中に異なる官能基を2個以上有していてもよい。このシリコーン化合物の具体的な例としては、ビニルトリクロロシラン、ジビニルジクロロシラン、ビニルジクロロシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシ)-エトキシトリメトキシシランおよび α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

【0030】さらに、ジアミン化合物としては、ヘキサメチレンジアミンおよびジエチレントリアミンを挙げることができる。上記のようなマクロモノマーおよび他のモノマーは例えば以下のようにして反応させることができる。

【0031】例えば、末端基がメタクリロイル基でありセグメントがスチレンであるマクロモノマーとアルキルアクリレートおよび不饱和カルボン酸とを反応させる場合には、芳香族反応溶媒に上記各成分を投入して、反応系内の空気を窒素ガスのような不活性ガスで置換した

後、反応開始剤の存在下に、加熱搅拌して反応させる。また、例えば末端基がジヒドロキシル基でありセグメントがメチルメタクリレートであるマクロモノマーと、不饱和カルボン酸と、アルキレングリコールとを反応させる場合には、芳香族反応溶媒に上記各成分および少量の脱水剤(例えば硫酸)を配合して加熱搅拌する。さらに、例えば末端基がジカルボキシル基でありセグメントがヒドロキシアルキルアクリレートであるマクロモノマーとグリシジルアミンとを反応させる場合には、ケトン系溶媒に上記各成分を投入して加熱すればよい。

【0032】すなわち、本発明で使用される絶縁性接着成分は、マクロモノマーの末端にある官能基およびこれと反応して接着剤の主鎖を形成する他のモノマーの種類に対応させて反応条件を適宜選択して採用することができる。

【0033】例えば上記のようにして製造された絶縁性接着成分は、マクロモノマーから誘導される繰り返し単位を通常は1～20重量%、好ましくは2～6重量%の量で含有しており、その他のモノマーを通常は80～99重量%、好ましくは94～98重量%の量で含有している。このような絶縁性接着成分中では、一般にマクロモノマーの分子末端にある官能基と他のモノマーとが接着剤成分である共重合体の主鎖を形成し、マクロモノマーのセグメントがこの共重合体の側鎖を形成する。

【0034】なお、上記の反応で使用される反応溶媒は、使用するモノマーの種類および生成する共重合体の種類に応じて適宜選択することができる。この反応溶媒の例としては、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素類、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチルおよび酢酸ブチル等のエスチル類、n-プロピルアルコールおよびiso-プロピルアルコール等の脂肪族アルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびシクロヘキサン等のケトン類を挙げることができる。

【0035】また、反応開始剤を使用する場合には、例えばアソビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイドおよびクメンハイドロパーオキサイドを使用することができる。

【0036】上記のような有機溶剤中における重合反応の反応温度は通常は60～75°C、反応時間は通常は2～10時間である。こうして反応させることにより本発明で使用される絶縁性接着成分は、反応溶媒に重合体が20～70重量%の量で含有される溶液または分散液として得られる。本発明ではこの溶液または分散液から溶媒を除去した後、他の成分を配合することもできるが、反応溶媒を除去することなくこの反応溶媒に溶解または分散させた状態で他の成分を配合することが好ましい。

【0037】このようなマクロモノマーから誘導されて繰り返し単位を有する絶縁性接着成分を用いることにより、ドメインを形成している以外のセグメントが粒子の

分散をよくするので、絶縁性接着性成分中に、導電性粒子を非常に良好に分散させることができる。

【0038】上記のような絶縁性接着成分は、そのまま使用することもできるが、さらに熱硬化樹脂前駆体を配合することもできる。この熱硬化性樹脂前駆体は、上記絶縁性接着成分あるいは他に配合する成分と共に、接着の際の加熱によって、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アリル樹脂、フラン樹脂、熱硬化性ポリエスチル樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性シリコーン樹脂、熱硬化性ポリアミド樹脂、ポリアミド-イミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、熱硬化性フッ素樹脂および熱硬化性ポリオレフィン樹脂等の熱硬化性樹脂を形成し得る成分である。具体的には、ポリイソシアネートを配合することにより、例えばポリエスチルと反応してポリウレタン樹脂を形成させることができ、エポキシ樹脂前駆体を配合することにより例えばメラミンと反応することによりエポキシ樹脂を形成させることができる。

【0039】ここで使用されるポリイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートアダクト、メチロールプロパンのキシリレンジイソシアネートアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルメタン)トリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびこれらのケトオキシムブロック物またはフェノールブロック物を挙げることができる。また、エポキシ樹脂前駆体の例としては、ビスフェノールA、エピクロヒドリン型のエポキシ樹脂前駆体、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-キシレンジアミンおよび1,3-ビス(N,N'-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサンを挙げることができる。

【0040】特にポリイソシアネートを配合することにより、耐熱性および耐温導通性のよい異方導電性接着剤を得ることができる。例えばポリイソシアネートのような他の成分を配合する場合に、この他の成分は絶縁性接着成分100重量部に対して、通常は1~10重量部、好ましくは1~5重量部の量で使用される。

【0041】本発明の異方導電性接着剤に配合される導電性粒子には、導電性金属粒子と導電性金属被覆粒子とがある。導電性金属粒子は、導電性金属あるいは導電性セラミックなどの導電性材料から形成されている。ここで導電性金属の例としては、Zn、Al、Sb、U、Cd、Ga、Ca、Au、Ag、Co、Sn、Se、Fe、Cu、Th、Pb、Ni、Pd、BeおよびMgを挙げることができる。また上記金属は単独で用いてもよいし、2種類以上を用いてもよく、さらに他の元素、化合物(例えばハンダ)等を添加してもよい。導電性セラミックの例としては、VO₂、Ru₂O、SiC、ZrO₂、Ta₂N、ZrN、NbN、VN、TiB₂、ZrB、HfB₂、TaB₂、MoB₂、CrB₂、B₄C、MoB、ZrC、VCおよびTiCを挙げることができる。また、上記以外の導電性材料としてカーボンおよびグラファイトのような炭素粒子、ならびにITO等を挙げることができる。

挙げることができる。また上記金属は単独で用いてもよいし、2種類以上を用いてもよく、さらに他の元素、化合物(例えばハンダ)等を添加してもよい。導電性セラミックの例としては、VO₂、Ru₂O、SiC、ZrO₂、Ta₂N、ZrN、NbN、VN、TiB₂、ZrB、HfB₂、TaB₂、MoB₂、CrB₂、B₄C、MoB、ZrC、VCおよびTiCを挙げることができる。また、上記以外の導電性材料としてカーボンおよびグラファイトのような炭素粒子、ならびにITO等を挙げることができる。

【0042】導電性金属被覆粒子は、ガラスおよびアルミナのような無機芯材または樹脂芯材の表面を上記のような導電性材料で被覆した粒子である。ここで使用される樹脂芯材は熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂のいずれから形成されていてもよく、芯材を形成する樹脂の例としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アリル樹脂、フラン樹脂、ポリエスチル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド-イミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂(例:ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン)、ポリアルキル(メタ)アクリレート樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン樹脂、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、アイオノマー樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニルオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、エチルセルロースおよび酢酸セルロースを挙げることができる。

【0043】無機芯材あるいは上記のような樹脂から形成される芯材は、通常1~48μm、好ましくは2~20μm、さらに好ましくは5~10μmの平均粒子径を有している。

【0044】上記芯材の表面に形成されている導電性層は、導電性金属、これらの金属を含有する合金、導電性セラミック、導電性金属酸化物またはその他の導電性材料から形成されている。

【0045】導電性金属の例としては、Zn、Al、Sb、U、Cd、Ga、Ca、Au、Ag、Co、Sn、Se、Fe、Cu、Th、Pb、Ni、Pd、BeおよびMgを挙げることができる。また上記金属は単独で用いてもよいし、2種類以上を用いてもよく、さらに他の元素、化合物(例えばハンダ)等を添加してもよい。導電性セラミックの例としては、VO₂、Ru₂O、SiC、ZrO₂、Ta₂N、ZrN、NbN、VN、TiB₂、ZrB、HfB₂、TaB₂、MoB₂、CrB₂、B₄C、MoB、ZrC、VCおよびTiCを挙げることができる。また、上記以外の導電性材料としてカーボンおよびグラファイトのような炭素粒子、ならびにITO等を挙げることができる。

【0046】このような導電性層は、蒸着法、イオンス

パッタリング法、メッキ法、溶射法などの物理的方法、官能基を有する樹脂芯材表面に導電性材料を化学的に結合させる化学的方法、界面活性剤等を用いて芯材の表面に導電性材料を吸着させる方法、芯材を形成する際に導電性粒子を反応系に共存させて製造される芯材の表面に導電性粒子を析出させながら芯材と導電性層とを同時に形成する方法などにより形成することができる。特に本発明では、無電解メッキ法によりこの導電性層を形成することが好ましい。このような導電性層は単層である必要はなく、複数の層が積層されていてもよい。

【0047】このような導電性層の厚さは通常は0.01~10.0μm、好ましくは0.05~5μm、さらに好ましくは0.2~2μmの範囲内にある。本発明で使用される導電性粒子の表面には、さらに絶縁性樹脂からなる絶縁層が形成されていてもよい。この絶縁層は、圧力等を加えない通常の状態（自然状態）では導電性粒子の表面を導電性材料が露出しないように被覆しているが、本発明の異方導電性接着剤を用いて2枚の基板を接着する際の加熱・加圧によって破壊されて導電性層が露出するように形成されている。この絶縁層は、絶縁性接着成分を溶解もしくは分散している溶媒および接着剤成分に対して安定な樹脂等から形成されている。このような樹脂の例としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アリル樹脂、フラン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド-イミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂（例：ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン）、ポリアルキル（メタ）アクリレート樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-チレン-ブタジエン樹脂、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、アイオノマー樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニルオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、エチルセルロースおよび酢酸セルロースを挙げることができる。特に、この絶縁層をポリフッ化ビニリデン樹脂から形成することが好ましい。

【0048】導電性層表面に絶縁層を形成する方法としては、コアセルベーション法、界面重合法、insitu重合法および液中硬化被覆法等の化学的方法、スプレードライリング法、気中懸濁被覆法、真空蒸着被覆法、ドライブレンド法、静電的合体法、融解分散冷却法および無機質カプセル化法等の物理機械的方法、界面沈殿法等の物理化学的方法を利用することができる。これらの中でも物理機械的方法が好ましく、さらにドライブレンド法（例：ハイブリダイゼーションシステムを用いた被覆方法）が特に好ましい。

【0049】この絶縁層の厚さは通常は0.1~0.5μm程度である。なお、この絶縁層は導電性粒子の表面を不完全に被覆するものであってもよい。このような導電

性粒子は、絶縁性接着成分（樹脂重量）100重量部に対して通常は0.5~1.5重量部、好ましくは2~8重量部の量で配合されている。

【0050】さらに、この異方導電性接着剤には、フィラーを配合することが好ましい。ここでフィラーとしては絶縁性無機粒子を使用することができ、この例としては、酸化チタン、二酸化珪素、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化アルミニウムおよび三酸化アンチモンを挙げることができる。この絶縁性無機粒子は、通常は0.01~5μmの平均粒子径を有している。この絶縁性無機粒子は単独あるいは組み合わせて使用することができる。

【0051】この絶縁性無機粒子は、接着剤中の樹脂成分100重量部に対して、通常は1.0~50.0重量部、好ましくは5.0~25.0重量部の量で使用される。フィラーとしてこのような絶縁性無機粒子を上記の量で配合することにより、絶縁性接着成分の流動性を調整することができ、従って接着後に加熱してもこの絶縁性接着剤が逆流して導通性を阻害することが少なくなる。また、接着の際にプリント基板の端部からの接着剤のはみ出しを防止することができる。

【0052】本発明の異方導電性接着剤は、上記各成分を混合することにより製造することができる。本発明の異方導電性接着剤は、シート状およびペイスト状など種々の形態で使用することができる。特に本発明の異方導電性接着剤はシート状して使用する方が好ましい。異方導電性接着剤シートは、上記異方導電性接着剤（組成物）を例えば、ナイフコーナー、コンマコーナー、リバースロールコーナーまたはグラビアコーナー等で塗布し、溶剤を除去することにより製造することができる。この異方導電性接着剤シートは、通常は1~100μm、好ましくは10~50μmの厚さを有している。

【0053】図1にシート状にした本発明の異方導電性接着剤を用いた基板の接着方法を模式的に示す。図1の【a】図に示すように、表面に配線パターン19a, 19bが形成された二枚の基板18a, 18bを、この間に配線パターン19a, 19bが対面するように配置し、この配線パターン19a, 19bの間にシート状に成形された本発明の異方導電性接着剤17（異方導電性接着剤シート）を挟み込む。この異方導電性接着剤シート17は、絶縁性接着成分21中に、導電性粒子15およびフィラー16が分散されている。

【0054】このように異方導電性接着剤シート17が配置された基板18a, 18bを、加熱下に【a】図に示す矢印方向に加圧して接着すると、絶縁性接着成分21は軟化して流動性を有するようになり、配線パターン19a, 19bの間にある絶縁性接着成分21は加圧方向とは直角の横方向に移動する。しかしながら【b】図に示すように、この配線パターン19a, 19bの間にある導電性粒子15aは、配線パターン19a, 19b

によって挟持されるので移動することができず、結果としてこの導電性粒子15aによって配線パターン19a, 19bは電気的に接続される。他方、配線パターンが形成されていない部分にある粒子15bにはこうした圧力がかからず、しかもこの導電性粒子15bは、周囲にある絶縁性接着成分21でそれぞれの粒子の接触が断たれるので、この部分では導電性を示さない。

【0055】そして、加熱・圧着された後冷却されると、マクロモノマーのセグメントの少なくとも一部がドメインを形成するので絶縁性接着成分が極めて移動しにくくなり、初期の電気的導通状態および絶縁状態が長期間維持される。

【0056】上記は本発明の異方導電性接着剤をシート状にして使用する態様を示したが、本発明の異方導電性接着剤が適当な溶剤を含有することにより、ペイスト状で使用することもできる。このペイスト状の異方導電性接着剤は、例えばスクリーンコーティング等を利用して基板上に塗布して上記と同様にして使用することができる。

【0057】

【発明の効果】本発明の異方導電性接着剤は、絶縁性接着成分中に所謂マクロモノマーから誘導されて繰り返し単位を有するので、導電性粒子の分散状態が良好になると共に、一旦加熱圧着された後は絶縁性接着成分が流动することができない。従って本発明の異方導電性接着剤を使用することにより、配線パターン部分では良好な導通性を得ることができ、同一基板上の隣接する配線パターン間では安定した絶縁性を示す。しかもこのような優れた導通性および絶縁性は、環境の変化等によって変動しにくい。また、マクロモノマーを共重合させた絶縁性接着成分を使用することにより、マクロモノマーを使用しない場合の2倍近い接着強度を得ることができる。

【0058】

【実施例】次に本発明の異方導電性接着剤（シート）について実施例を示してさらに詳しく説明するが本発明はこれら実施例によって限定的に解釈されるべきではない。

【0059】[物性の測定]

圧着条件1: 150°C × 30 kg/cm² × 5秒。

圧着条件2: 210°C × 30 kg/cm² × 5秒。

【0060】測定方法: 70 μmに銅箔を並べた50 μm厚のポリイミドフィルムと、70 μmにITOをスパッタリングしたガラス板とを加熱圧着する。図1に示すように異方導電性シートを挟んで上記指定の圧着条件で圧着し、40°C × 2日間放置した後、上下電極の抵抗値、耐湿後の導電性および左右電極の絶縁性また10 mm幅での90度剥離強さ（引張り速度: 50 mm/分）を測定した。

【0061】耐湿導通性条件: 試料を60°C、90%RHの条件で14日間放置した後に導通性を測定した。

【0062】

【実施例1】

【接着剤の製造】攪拌機、温度計、窒素ガス吹き込み口および環流冷却装置を備えたガラス製反応器に、トルエン230重量部、ブチルアクリレート45重量部、エチルアクリレート45重量部、アクリル酸5重量部、および、末端基がメタクリロイル基でセグメントがスチレンであるマクロモノマー（数平均分子量: 5000）5重量部を入れ、さらにこの液にベンゾイルパーオキサイド1.5重量部を入れて攪拌した。

【0063】次いで、このガラス製反応器内に窒素ガスを導入して反応器内の空気を窒素ガスで置換した後、反応液を67°Cに加熱した。この温度で7時間反応させて315重量部の反応液を得た。

【0064】この反応液は重合体濃度が30重量%のトルエン溶液である。

【導電性粒子】平均粒子径10.2 μmのニッケル粒子を使用した。

【0065】[異方導電性接着シートの製造] 下記に示す量の上記接着剤（反応液）、ニッケル粒子、トリレンジイソシアネートおよびシリカ粉末を配合してよく混合し、得られた異方導電性接着剤組成物を塗布乾燥して厚さ25 μmのシートを製造した。

【0066】

ニッケル粒子	10重量部
接着剤	100重量部
トリレンジイソシアネート	3重量部
シリカ粉末	20重量部。

【0067】上記のようにして得られた異方導電性シートについて、導通性、耐湿導通性、絶縁性および接着性を測定し、その結果を表1および表2に示す。

【0068】

【比較例1】

【接着剤の製造】攪拌機、温度計、窒素ガス吹き込み口および環流冷却装置を備えたガラス製反応器に、トルエン230重量部、ブチルアクリレート45重量部、エチルアクリレート45重量部、アクリル酸5重量部、および、スチレン5重量部を入れ、さらにこの液にベンゾイルパーオキサイド1.5重量部を入れて攪拌した。

【0069】次いで、このガラス製反応器内に窒素ガスを導入して反応器内の空気を窒素ガスで置換した後、反応液を67°Cに加熱した。この温度で7時間反応させて314重量部の反応液を得た。この反応液は重合体濃度が30重量%のトルエン溶液である。

【0070】[導電性粒子] 平均粒子径10.2 μmのニッケル粒子を使用した。

【異方導電性接着シートの製造】下記に示す量の上記接着剤（反応液）、ニッケル粒子、トリレンジイソシアネートおよびシリカ粉末を配合してよく混合し、得られた異方導電性接着剤組成物を塗布乾燥して厚さ25 μmのシートを製造した。

【0071】

ニッケル粒子	10重量部
接着剤	100重量部
トリレンジイソシアネート	3重量部
シリカ粉末	20重量部。

【0072】上記のようにして得られた異方導電性シートについて、導通性、耐湿導通性、絶縁性および接着性を測定し、その結果を表1および表2に示す。

【0073】

【実施例2】

【接着剤の製造】攪拌機、温度計、窒素ガス吹き込み口および環流冷却装置を備えたガラス製反応器に、キシレン150重量部、マレイン酸50重量部、エチレングリコール37重量部、および、末端基がジヒドロキシル基でセグメントがメチルメタクリレートであるマクロモノマー（数平均分子量: 6000）13重量部を入れ、さらにこの液に硫酸1重量部を入れて攪拌した。

【0074】次いで、このガラス製反応器内の反応液を120°Cに加熱した。この温度で脱水を行いながら10時間反応させた。得られた反応液を3%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、240重量部の反応液を得た。

【0075】この反応液は重合体濃度が40重量%のキシレン溶液である。

【導電性粒子】芯材に平均粒子径6μmのフェノール樹脂を使用し、これに無電解メッキ法によりニッケルと金とをこの順序で2層に被覆した。この金属被覆粒子の平均粒子径は6.3μmであった。

【0076】【異方導電性接着シートの製造】下記に示す量の上記接着剤（反応液）、ニッケル金被覆粒子、トリレンジイソシアネートおよびシリカ粉末を配合してよく混合し、得られた異方導電性接着剤組成物を塗布乾燥して厚さ25μmのシートを製造した。

【0077】

ニッケル金粒子	10重量部
接着剤	100重量部
トリレンジイソシアネート	3重量部
シリカ粉末	20重量部。

【0078】上記のようにして得られた異方導電性シートについて、導通性、耐湿導通性、絶縁性および接着性を測定し、その結果を表1および表2に示す。

【0079】

【比較例2】

【接着剤の製造】攪拌機、温度計、窒素ガス吹き込み口および環流冷却装置を備えたガラス製反応器に、キシレン150重量部、マレイン酸50重量部、エチレングリコール50重量部を入れ、さらにこの液に硫酸1重量部を入れて攪拌した。

【0080】次いで、このガラス製反応器内の反応液を120°Cに加熱した。この温度で脱水を行いながら10時間反応させた。得られた反応液を3%炭酸ナトリウム

水溶液で洗浄し、241重量部の反応液を得た。

【0081】この反応液は重合体濃度が40重量%のキシレン溶液である。

【導電性粒子】芯材に平均粒子径6μmのフェノール樹脂を使用し、これに無電解メッキ法によりニッケルと金とをこの順序で2層に被覆した。この金属被覆粒子の平均粒子径は6.3μmであった。

【0082】【異方導電性接着シートの製造】下記に示す量の上記接着剤（反応液）、ニッケル金被覆粒子、トリレンジイソシアネートおよびシリカ粉末を配合してよく混合し、得られた異方導電性接着剤組成物を塗布乾燥して厚さ25μmのシートを製造した。

【0083】

ニッケル金粒子	10重量部
接着剤	100重量部
トリレンジイソシアネート	3重量部
シリカ粉末	20重量部。

【0084】上記のようにして得られた異方導電性シートについて、導通性、耐湿導通性、絶縁性および接着性を測定し、その結果を表1および表2に示す。

【0085】

【実施例3】

【接着剤の製造】攪拌機、温度計、窒素ガス吹き込み口および環流冷却装置を備えたガラス製反応器に、メチルイソブチルケトン100重量部、グリシルアミン97.5重量部、末端基がジカルボキシル基でセグメントが2-ヒドロキシエチルメタクリレートであるマクロモノマー（数平均分子量: 12000）2.5重量部を入れ攪拌した。

【0086】次いで、このガラス製反応器の反応液を72°Cに加熱した。この温度で3時間反応させて191重量部の反応液を得た。この反応液は重合体濃度が50重量%のメチルイソブチルケトン溶液である。

【0087】【導電性粒子】芯材に平均粒子径6μmのフェノール樹脂を使用し、これに無電解メッキ法によりニッケルと金とをこの順序で2層に被覆した。この金属被覆粒子の平均粒子径は6.3μmであった。

【0088】この金属被覆粒子の外周をドライブレンド法によりフッ化ビニリデン樹脂で被覆して、平均粒子径6.6μmのニッケル金被覆粒子を得た。

【異方導電性接着シートの製造】下記に示す量の上記接着剤（反応液）、ニッケル粒子、トリレンジイソシアネートおよびシリカ粉末を配合してよく混合し、得られた異方導電性接着剤組成物を塗布乾燥して厚さ25μmのシートを製造した。

【0089】

ニッケル金被覆粒子	10重量部
接着剤	100重量部
トリレンジイソシアネート	3重量部
シリカ粉末	20重量部。

【0090】上記のようにして得られた異方導電性シートについて、導通性、耐湿導通性、絶縁性および接着性を測定し、その結果を表1および表2に示す。

【0091】

【比較例3】

【接着剤の製造】攪拌機、温度計、窒素ガス吹き込み口および環流冷却装置を備えたガラス製反応器に、メチルイソブチルケトン100重量部、グリシジルアミン97.5重量部、フマール酸2.5重量部を入れ攪拌した。

【0092】次いで、このガラス製反応器の反応液を72°Cに加熱した。この温度で3時間反応させて191重量部の反応液を得た。この反応液は重合体濃度が50重量%のメチルイソブチルケトン溶液である。

【0093】【導電性粒子】芯材に平均粒子径6μmのフェノール樹脂を使用し、これに無電解メッキ法によりニッケルと金とをこの順序で2層に被覆した。この金属被覆粒子の平均粒子径は6.3μmであった。

【0094】この金属被覆粒子の外周をドライブレンド

法によりフッ化ビニリデン樹脂で被覆して、平均粒子径6.6μmのニッケル金被覆粒子を得た。

【異方導電性接着シートの製造】下記に示す量の上記接着剤(反応液)、ニッケル粒子、トリレンジイソシアネートおよびシリカ粉末を配合してよく混合し、得られた異方導電性接着剤組成物を塗布乾燥して厚さ25μmのシートを製造した。

【0095】

ニッケル金被覆粒子	10重量部
接着剤	100重量部
トリレンジイソシアネート	3重量部
シリカ粉末	20重量部。

【0096】上記のようにして得られた異方導電性シートについて、導通性、耐湿導通性、絶縁性および接着性を測定し、その結果を表1および表2に示す。

【0097】

【表1】

表1

	圧着条件1 (150°C × 30kg/cm² × 5秒)			
	導電性 (Ω)	耐湿導電性 (Ω)	絶縁性 (Ω)	接着性 (g/10mm)
実施例1	2	4	10 ¹² 以上	500
比較例1	3	5	10 ² ~10 ³	270
実施例2	4	6	10 ¹² 以上	490
比較例2	4	7	10 ¹ ~10 ³	250
実施例3	3	5	10 ¹² 以上	520
比較例3	5	6	10 ¹ ~10 ⁴	220

【0098】

【表2】

表2

	圧着条件2 (210°C × 3.0 kg/cm² × 5秒)			
	導電性 (Ω)	耐湿導電性 (Ω)	絶縁性 (Ω)	接着性 (g/10mm)
実施例1	3	5	10 ¹² 以上	530
比較例1	3	6	10 ² ~10 ⁴	320
実施例2	4	7	10 ¹² 以上	590
比較例2	5	8	10 ¹ ~10 ²	330
実施例3	5	7	10 ¹² 以上	570
比較例3	7	7	10 ¹ ~10 ²	250

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の異方導電性接着剤を用いて配線パターンが形成された基板を接着する方法を模式的に示す図である。

【符号の説明】

15 導電性粒子

16 フィラー

17 異方導電性接着剤(シート)

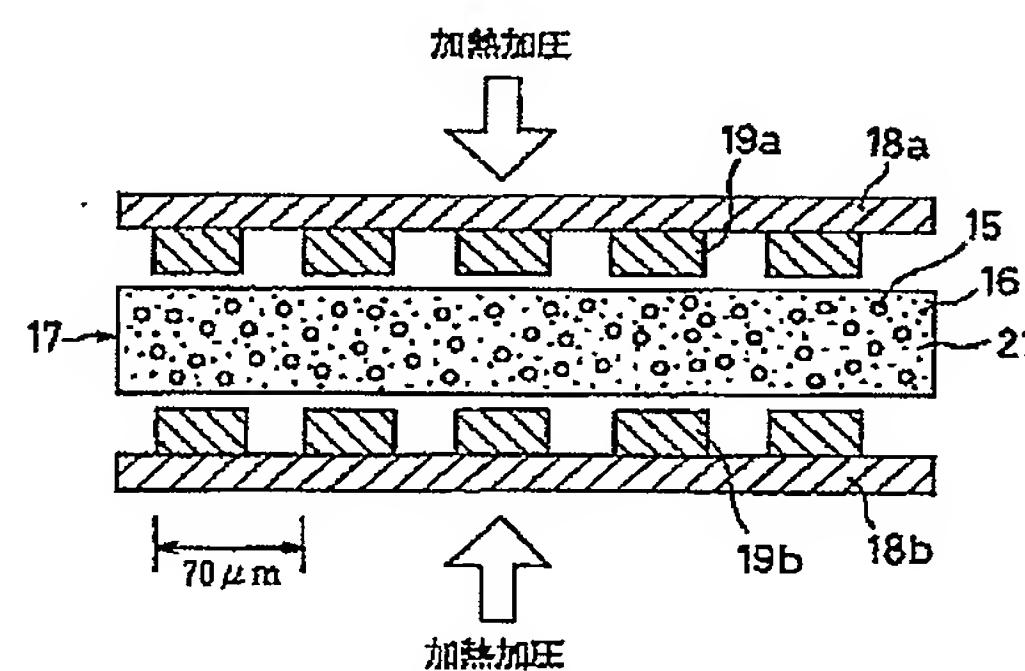
18a, 18b 基板

19a, 19b 配線パターン

21 絶縁性接着成分

【図1】

【図a】



【図b】

